# 最近の環境汚染物質の測定技術

# Recent Measurement Technique for Environmental Pollutants

環境汚染物質の中で、オンライン測定技術の面から最も困難視されている重金属と悪臭の自動測定装置を開発した。

重金属の測定では実験室での湿式分解,溶媒抽出操作の自動装置を完成し,原子吸光装置に連結して重金属分析作業の省力化に成功した。また,通商産業省名古屋工業試験所との共同研究により工業排水放流管理のための自動採水,自動希釈ユニットを備えた多成分自動測定方式の原子吸光分析計の開発を完成した。

一方,悪臭の測定では「悪臭防止法」対象の5成分を自動採取し,自動濃縮を経てガスクロマトグラフやガスクロマトグラフー質量分析計により定量のうえ,自動記録する可搬形測定装置を完成した。以下,これらの開発状況について述べる。

柏谷 衞\* Mamoru Kashiwaya
砂原広志\*\* Hiroshi Sunahara
酒井 馨\*\*\* Kaoru Sakai
青木 哲\*\*\*\* Satoshi Aoki
中村 享\*\*\*\*\* Tôru Nakamura

#### 11 緒言

最近の環境汚染物質の測定技術は、例えば津田ら<sup>(1)</sup>の総説にも紹介されているように、検出方法、データ処理システムなど著しい進歩の跡がみられる。しかし、水質、大気のいずれを問わず、試料採取、希釈(又は濃縮)、溶解、ろ過、抽出、マスキングといった全分析作業中の大半の時間を要する前処理操作は依然として分析作業者の名人芸にゆだねられており、そのことが環境汚染測定システムの完成に大きな障害となっている。

筆者らはその点に着目し、水質や大気の分析に必要な前処理の本格的自動化を行なった。すなわち、水質分析では、昭和46年度建設省技術研究補助金の交付を受け、実験室での湿式分解操作、溶媒抽出操作の自動化機器を完成し、これらを用いて試料液を完全に前処理した後、原子吸光法を適用することにより、日本標準規格<sup>(2)</sup>に基づく日常の重金属分析作業を完全に省力化することに成功した。

一方、金属精錬工業、めっき工業などの工業排水放流管理の場合は、一般に重金属分析に際し共存成分の妨害が少なく、データも迅速に求める必要がある。そのため上記の湿式分解や溶媒抽出を省略し、現場での試料採取、希釈、ろ過といった比較的単純な前処理だけを自動化し、前処理済みの試料液中の4成分(Zn, Cd, Cu, Cr)を原子吸光分析する工業排水の放流管理システムを通商産業省名古屋工業試験所との共同研究で完成した。

次に大気汚染分析関係では、昭和48年度通商産業省重要技術研究開発補助金の交付を受け、「悪臭防止法」対象の5成分を含む試料ガスを採取し、濃縮する前処理装置を開発するとともに、ガスクロマトグラフ及び質量分析計で分析及び同定し、自動記録する可搬形悪臭測定システムを完成した。以下、これらの成果について述べる。

#### 2 水質汚濁計測

#### 2.1 実験室での前処理の自動化

JIS K 0102<sup>(2)</sup>によれば、工場排水、河川水中の重金属分析の際、試料水を湿式分解した後、溶媒抽出を行なう方式が基本的な方法とされている。湿式分解には**表1**に示すような種々の方法があるが、JIS では硫酸-硝酸分解方式が最もよ

表 | 湿式分解方法の種類 試料の中の妨害物質を各種の強酸、強アルカリ、強酸化剤により加熱分解する前処理方法をいう。

No.	種		特	長
١.	硫酸―過マンガン酸カリ	ウム 一般的	な方法	
2.	硫酸一硝酸	工場排	水分析の標準	<b>草</b> 方法
	塩酸一硝酸*	* 鉛の	ように硫酸は	塩で沈殿する場合に
	過酸化水素一硝酸	適用		
	硫酸—過塩素酸	酸化さ	れにくい有権	幾物含有試料に適用
	硝酸一過塩素酸	底質	ではこの方法	去がむしろ標準的力
3.	硫酸—硝酸—過塩素酸	法と	なりつつある	<b>5</b> 。
	塩酸一硝酸一過塩素酸			
	(3:1)	Til they i		
4.	水酸化ナトリウム一過酸	化水素 酸性の	状態で処理で	すると揮発する成分
	アンモニアー過酸化水素	に適用		
	水酸化ナトリウム一過マ	ンガン		
	酸カリウム			

注:アンダーラインはJIS K 0102に採用されている方法である。

く用いられる。図1の上半部が開発した装置のうち、硫酸一硝酸分解法を自動化した湿式分解部である。すなわち、湿式分解部では、一定量の検水を採取後、硝酸、硫酸を添加する。次いで28分間煮沸したものをアンモニア水で中和し、静置冷却後ろ過するまでの操作ができる。共存成分が湿式分解しにくい場合には、より強力に分解できる過塩素酸混入法などが選ばれる。

溶媒抽出法として、JIS K 0102では、ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTCと略す)――酢酸-n-ブチル(又はメチルイソブチルケトン)抽出法と、ジチゾン――クロロホルム(又は四塩化炭素)抽出後、逆抽出する方法の2種が標準とされている。ここでは操作の簡便さから前者を採用した。すなわち、図1の下半部である溶媒抽出部では、ろ過した液をアンモニア水でpH調製後、くえん酸アンモニウムで妨害成分をマスキングし、DDTC液で重金属を錯化し、その錯化合物を酢酸-n-ブチルで抽出する。抽出物は静置分離後、サンプルコレクタに捕集され、原子吸光光度計に次々に送られて測定される。

<sup>\*</sup>建設省土木研究所下水道部部長 工学博士 \*\* 通商産業省名古屋工業試験所第3部第1課課長 理学博士 \*\*\* 日立製作所計測器事業部 理学博士 \*\*\*\* 日立製作所計測器事業部 \*\*\*\*\* 日立製作所那珂工場

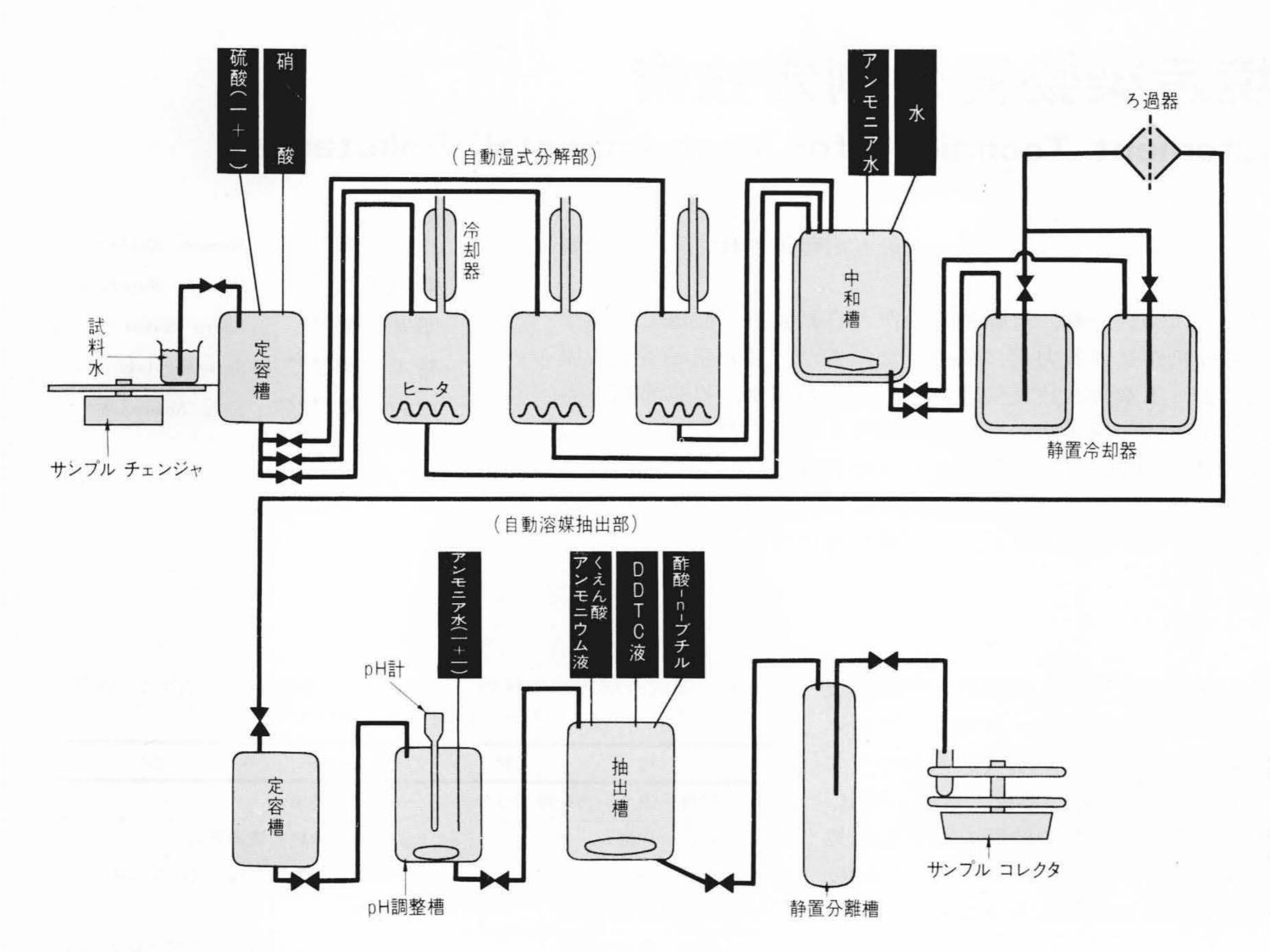


図 I 前処理装置の系統 自動湿式分解部と自動溶媒抽 出部とから成り、試料水はこれらの前処理を経てサンブル コレクタに集められた後、原 子吸光分析される。

以上の2種のユニットは、所定のプログラムに従って加減 圧空気を移送させることにより、それぞれ湿式分解、溶媒抽 出という各操作を完全に自動的に行なうことができる。図2 にこの装置の外観を示す。

以上の装置を東京都内の各種河川水の分析に適用したときの測定データと手分析値とを表2に比較表示した<sup>(3)</sup>。表2には3種の河川、2種の下水において計9個所より試料水を採取し分析したものを示しているが、これらの試料のうち完全に不透明なものでも、手分析値と比較的よく一致することが認められた。しかし、試料によっては時に大きく相違することもあり、その理由は特に湿式分解の困難な共存物の影響によるものと考えられる。最近、以上の溶媒抽出法の代わりにフロー電解セルを用いる電解濃縮法を開発し、よく手分析と一

図 2 実験室における前処理装置 図 | の外観で左よりサンプル チェンジャ,自動湿式分解部,自動溶媒抽出部及びサンプル コレクタと電源の 4 ブロックに分かれる。

致することを認めた<sup>(4)</sup>。しかし、どんな場合でも湿式分解法と溶媒抽出法とは分析作業の主流をなすものであって、本方式の意義は実験室での省力化の点で極めて大きいといえる。

# 2.2 工業排水放流管理用の重金属分析の自動化

既に述べたように,工業排水は一般河川水や生活廃水に比べ,共存成分による妨害の影響が少ない場合が多いので,**2.1** で述べたような湿式分解や抽出を省略した簡易処理で,ほぼ目的を達することができる。従って,この際の自動重金属分析計は,上記の簡易前処理ユニットと原子吸光光度計,制御部及び記録部から構成されることになる。

図 3 は簡易前処理装置の系統図である。試料水を15-20 l/m min で試料タンクに送り、電磁弁の動作で計量タンクに約500 m l注入する。これを 2 個の計量用ピペット(100m l, 10m l)に採取し、 2 個の試料セルにそれぞれ注入する。同時に10m l側を100m lとなるように純水を加えることにより10倍に希釈さ

表 2 自動前処理による分析と手分析の比較 各種の河川水や底質の銅とニッケルを自動前処理法と手分析法で分析し、かなり一致した値を得ている。

試料採取場所		Cu (ppm)		Ni (ppm)	
āI\^-	T 休 取 场 的	自 動	手分析	自 動	手分析
A 河川	底質	0.92	0.69	0.66	0.71
D ŒUI	表面水	0.014	0.011	0.033	0.042
B 河川	底質	1.6	1.5	1.1	1.1
0.7111	表面水	0.22	0.21	0.15	0.15
C河川	底質	0.92	0.97	0.65	0.67
	流入下水	0.038	0.037	0.012	0.011
D下水	初沈流出水	0.33	0.26	0.19	0.22
E下水	放流水	0.12	0.11	0.13	0.11
	流入下水	0.36	0.40	0.33	0.32

れる。純水タンクはブランク値を求めるため、酸タンクは無機系懸濁物を溶解するために設けられた。また標準液タンクは、目的成分の濃度を分析計のフルスケール値に設定してスパン調整するためのものである。送液方法は0.2~0.3kg/cm²の空気圧により行なわれる。

図4はこの目的に特に製作された原子吸光光度計である。 用いた中空陰極ランプは、亜鉛とカドミウム、銅とクロムの 複合ランプを選んでいる。分光系は二波長方式とし、同時に 2元素の測定を可能とした。すなわち、チャンネル1で亜鉛、 チャンネル2でカドミウムが測定され、次に光源部のミラー 切換, 分光器のカム方式による波長駆動により, チャンネル 1で銅、チャンネル2でクロムが測定される。原子吸光測定 用の炎は、初めにパイロット バーナに自動点火され、その誘 導炎によって自動点火される。測定終了とともに自動的に消 火される。ランプの輝度,バーナ状態,電気系などの変動に よる測定誤差を最小にするため、オートゼロ機構、オートセ ンス機構(吸光度0.7~1.5の変動をフルスケールとする)を備 えている。また、アセチレン二次圧や空気圧の低下、バーナ 冷却水の断水,炎のバックフラッシュ,消炎などの不時の事 故が発生したときは、圧力スイッチが作動しガス流路系をし ゃ断する安全機構を特に設けた。

この装置を用いて、排水基準濃度付近に調製した模擬排水による長時間試験結果は図 5に示すようである。模擬排水として河川水にナトリウム イオン300ppm、カルシウム イオン300ppm、鉄イオン10ppm、塩素イオン約550ppm及び硫酸イオン約650ppmを添加するとともに、カドミウム、クロム(6 価)をそれぞれ0.1ppm、0.5ppmと排水基準値とするとともに、亜鉛、銅もそれぞれ1ppmとしている。図 5 の結果、亜鉛、銅では良好な結果が得られたが、カドミウムでは0.1ppmと低濃度のため、 $0.08\sim0.15$ ppmの範囲でばらついた。またクロムでは、 $0.44\sim0.65$ ppmの範囲でばらつき、特に最初の5時間が不安定であった。その原因は今後に改良する予定であるが、上記実験の測定値の平均値、標準偏差は亜鉛(1ppm)で0.97  $\pm0.016$ ppm、カドミウム(0.1ppm)で $0.11\pm0.018$ ppm、銅(1ppm)で $1.04\pm0.026$ ppm及びクロム(0.5ppm)で $0.52\pm0.059$ ppmと一応実用に供し得るデータが得られた。

### 3 大気汚染計測

大気汚染用の測定器は現在極めて数多く市販されているが、 それらはいずれも前処理のほとんど必要のない比較的単純な ものである。「悪臭防止法」(5)で規制されている硫化水素、メ チルメルカプタン、硫化メチル、トリメチルアミン、及びア

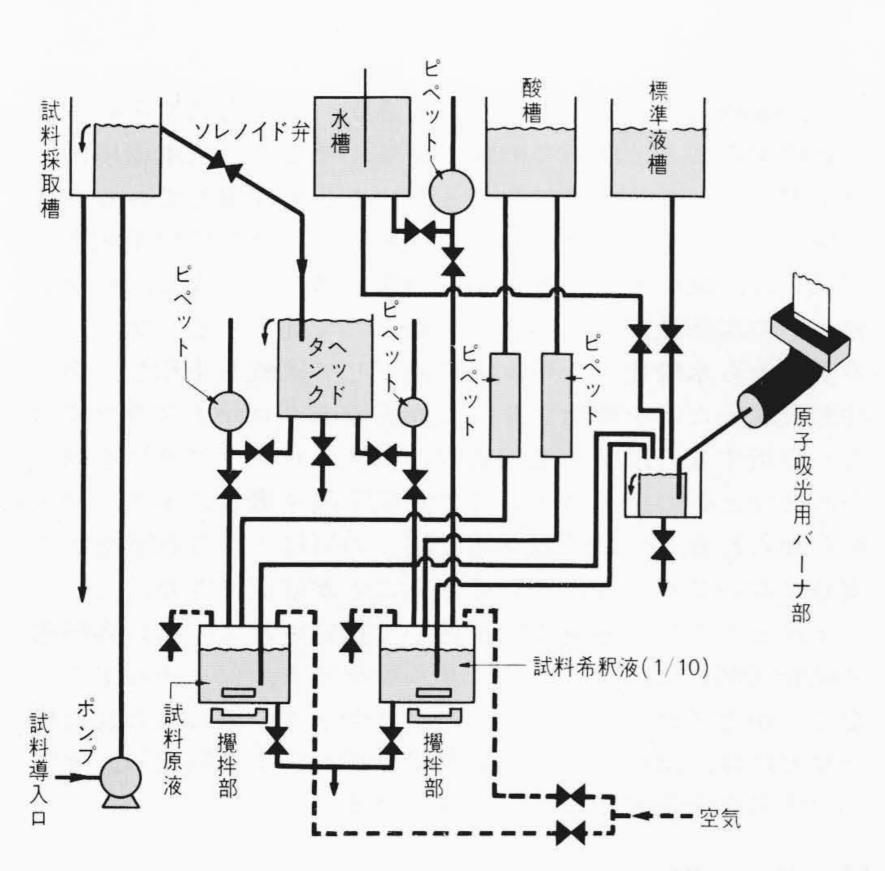


図 3 オンライン用前処理装置の系統 試料の自動採取,酸度調整, 自動希釈などの機能をもつ。

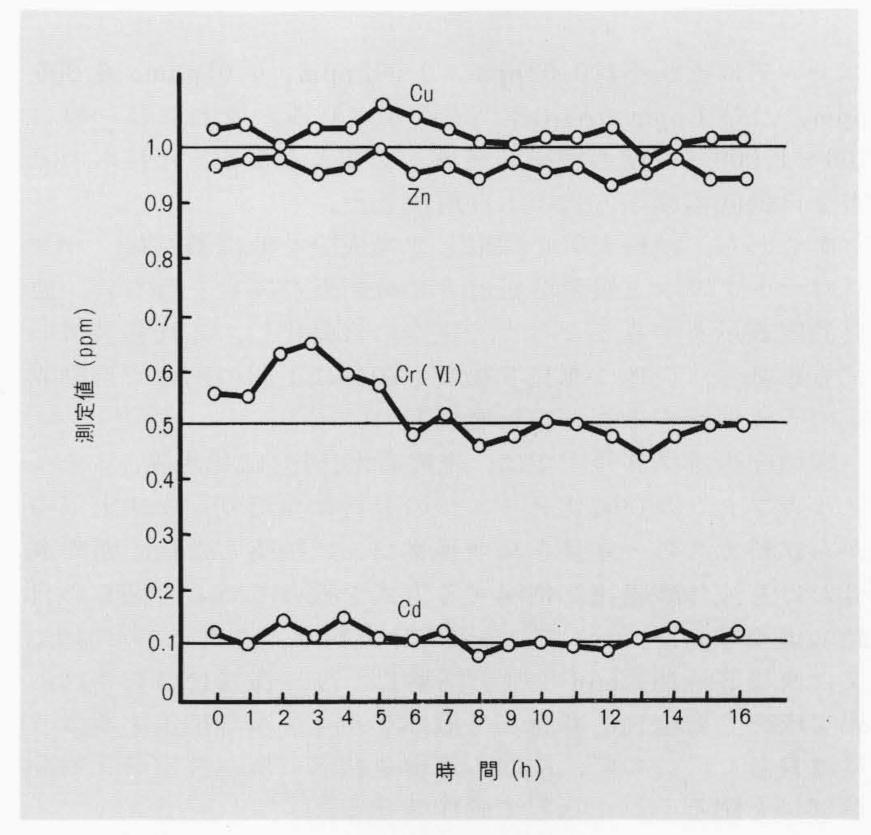


図 5 模擬排水の計測 合成排水の銅, 亜鉛, 及びカドミウムを16時間にわたり計測し、そのばらつきを観察した結果を示す。

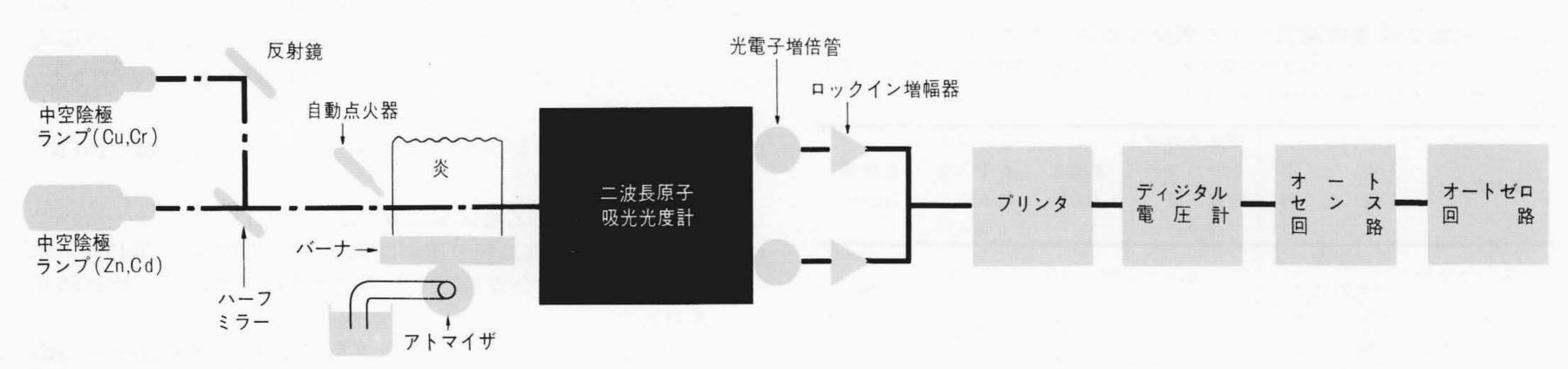


図 4 自動原子吸光光度計の系統 従来の原子吸光光度計に対し、4種の元素を自動測定でき、安全自動点火、消火機能、オートゼロ及びオートセンス機能をもつ。

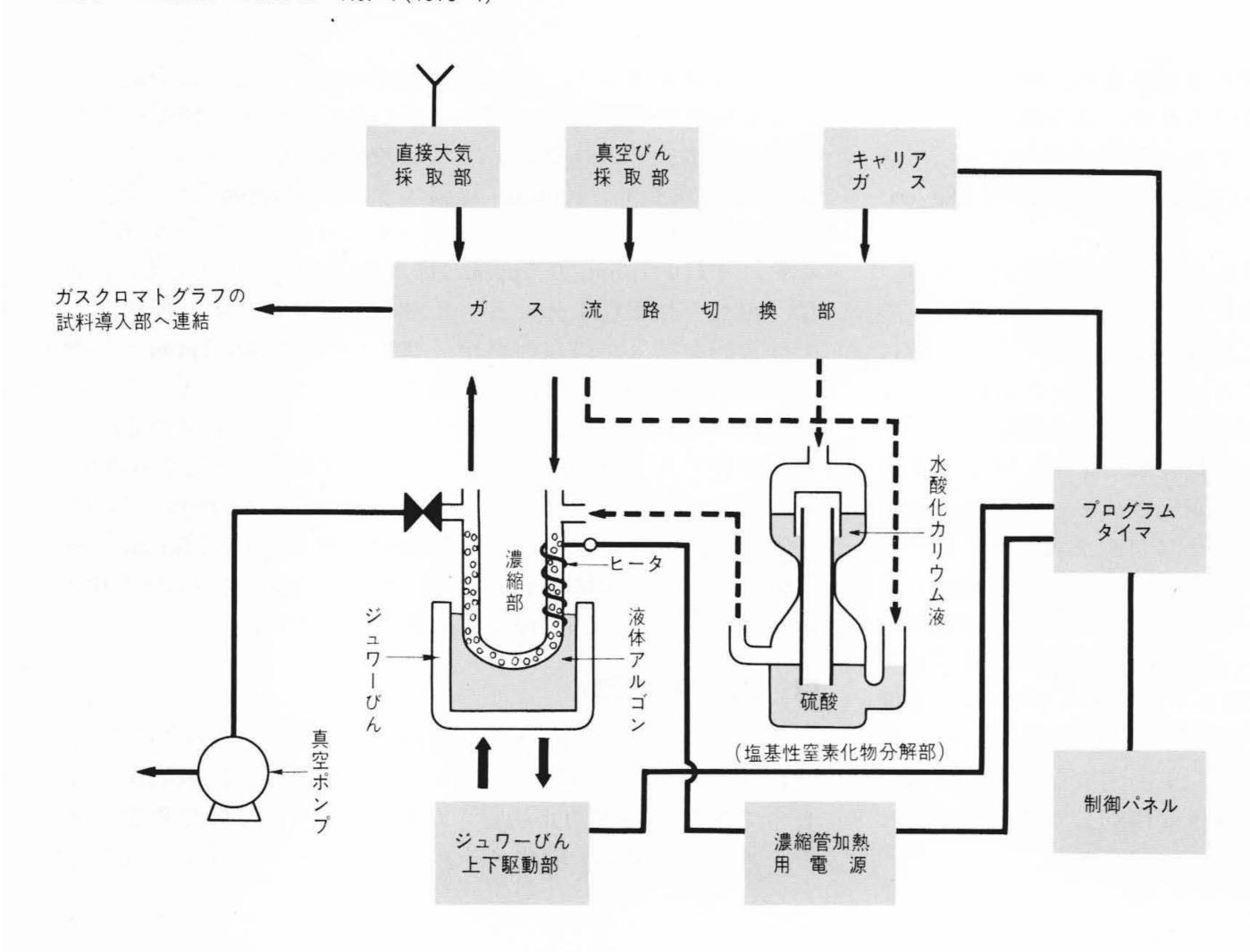


図 6 自動低温濃縮装置の系統 低濃度悪臭成分(硫黄化合物と窒素化 合物)を低温濃縮し、ガスクロマトグ ラフに導入し分析する。

ンモニアはそれぞれ0.02ppm, 0.002ppm, 0.01ppm, 0.005ppm, 及び1ppmの検出感度を要求される。それには一般に100~1,000倍程度の濃縮前処理が必要となるが、それらの障害を自動低温濃縮方式により解決した。

すなわち、試料大気を採取し悪臭成分を低温濃縮後、ガスクロマトグラフと質量分析計とで分析及び同定を行ない、悪臭濃度表示をするところまで完全に自動化し、これら装置一式を車載し、現地で悪臭 5 物質を30分に1回の割合で自動測定のうえ保存することを可能にした。

環境庁告示第9号<sup>(5)</sup>では、硫黄系化合物(硫化水素、メチルメルカプタン及び硫化メチル)の分析に当たり、まず大気中から試料ガスの一定量を真空捕集びんに捕集した後、悪臭成分だけを液体酸素冷却捕集する方式を採っている。図6の自動低温濃縮装置において、筆者らは試料ガスを真空びん捕集、又は直接5~15 l/min で吸引捕集した後、微量に含有される悪臭成分を安全性を考慮して液体アルゴン冷却捕集するように改良した。この際、同図の点線連絡部(塩基性窒素化物分解部)を閉そくした状態で動作させる。

一方,同告示(5)では窒素系化合物(トリメチルアミン,アンモニア)の分析に当たり,これらが塩基性であることに注目

表3 自動低温濃縮装置による悪臭5物質の定量下限 悪臭5物質を直接ガスクロマトグラフで定量するときの下限と、濃縮による全システムでの定量下限を目標値と対比して示した。

被測定成分	使 用 検 出 器	ガスクロマ トグラフの 定量下限 (ppm)	濃縮率 (倍)	全システ ムでの定 量下限 (ppm)	目標値 (ppm)
硫黄系化合物	炎光光度 検出方式	0.1	約 100	約 0.001	0.02~ 0.002
トリメチル アミン	水素炎イオン 化検出方式	4.0	約 1,000	約 0.004	0.005
アンモニア	全イオン 検出方式	100.0	約 1,000	約 0.1	ľ

して、硫酸ろ紙捕集法を採っているが、この方式をそのまま自動化することは極めて困難である。そこで、日本環境測定センターなどで公定法に準ずる方法として採用している方式を採った。すなわち、図6の点線連絡部(塩基性窒素化物分解部)に、試料ガスを3 l/min の吸引速度で導入し、悪臭成分の中の塩基性窒素化物を硫酸塩として捕集する。次に、その上部から水酸化カリウム液を滴下して硫酸を中和し、塩基性悪臭成分だけを放出する。これをガスクロマトグラフに導入し分析する。以上の濃縮装置とガスクロマトグラフを組み合わせたときの全システムでの定量下限を表3に示す。同表から知られるように、「悪臭防止法」の目標とする数値をどの成分においても十分に測定できることが確認できた。

それとともに、悪臭 5 物質として指定されていない各種悪臭成分 (例えば、ジメチルジサルファイド、ジメチルアミンなど) がガスクロマトグラフのクロマトグラムに現われた場合などには、試作した可搬形質量分析計により同定し、その化学構造を決定することも行なわれる。

# 4 結 言

以上、かなり技術的に困難なため、従来避けられていた各種の前処理装置を開発することにより、実験室における水質の重金属分析作業の自動化、工業排水放流管理の自動化及び悪臭成分の現地での分析作業の自動化に成功し、従来の環境汚染管理システムにおける大きな障害を打開することができた。

#### 参考文献

- (1) 津田, 山本ほか:「環境汚染の測定」, 分析化学, **23**, 191R (1974)
- (2) JIS K 0102 (工場排水試験方法) (1971)
- (3) 岡沢:「重金属前処理装置の開発とその実用例」, 第13回土木 研究所研究発表会資料, 土木研究所資料第967号(昭和50年 3月)
- (4) 高田ほか:「原子吸光分析用電解式試料前処理法とその応用」,分析化学, 24,703 (1975)
- (5) 環境庁告示第9号(昭和47年5月31日)